CANMET

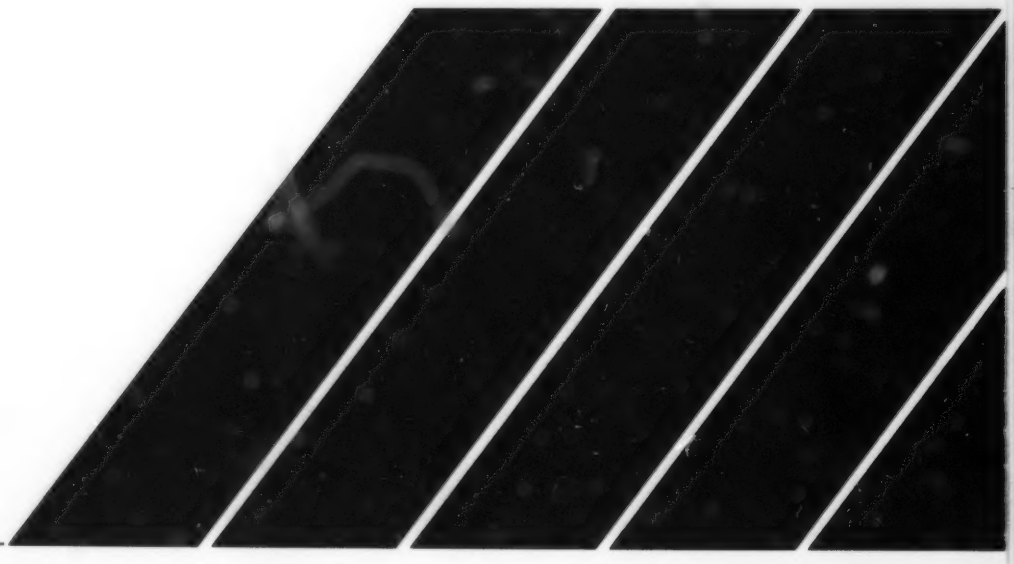
Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

Efficiency and Alternative Energy Technology Branch

Direction de la technologie de l'efficacité énergétique et des énergies de remplacement

ÉTUDE DES HYDRURES AMORPHES EN VUE DE LEUR UTILISATION COMME RÉACTIFS DANS LES POMPES À CHALEUR CHIMIQUES



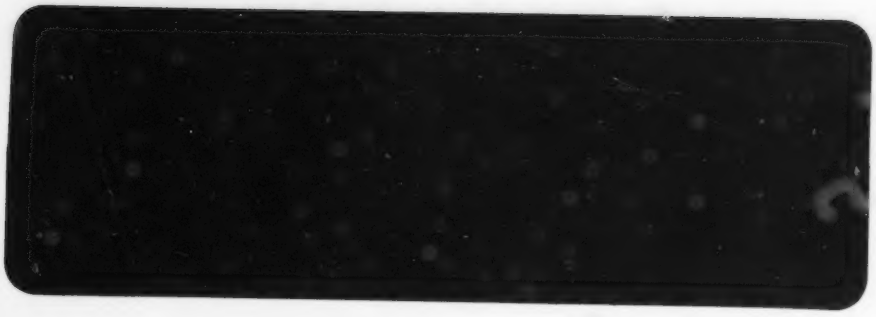
Energy, Mines and Resources Canada

Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

THE ENERGY OF OUR RESOURCES · THE POWER OF OUR IDEAS

L'ENERGIE DE NOS RESSOURCES · NOTRE FORCE CREATRICE



ÉTUDE DES HYDRURES AMORPHES EN VUE DE LEUR UTILISATION COMME RÉACTIFS DANS LES POMPES À CHALEUR CHIMIQUES

PRÉPARÉ POUR:

Direction de la technologie de l'efficacité énergétique
et des énergies de remplacement
Énergie, Mines et Ressources Canada
Ottawa (Ontario)
Contrat MAS Nº 23440-0-9586
Décembre 1991

MICROMEDIA

PRÉPARÉ PAR:

Département de Physique
Université McGill
3600 rue Université
Montréal (Québec)
H3A 2T8

AUTHORITÉ SCIENTIFIQUE:

Robert Calinot
Direction de la technologie de l'efficacité énergétique
et des énergies de remplacement
Énergie, Mines et Ressources Canada
580, rue Booth
Ottawa (Ontario) K1A 0E4

63 pp

CITATION

Département de Physique, Université McGill, *Étude des hydrures amorphes en vue de leur utilisation comme réactifs dans les pompes à chaleur chimiques*. Direction de la technologie de l'efficacité énergétique et des énergies de remplacement, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa (Ontario) 1991 (63 pp.)

Pour obtenir des exemplaires du présent rapport s'adresser à la :

Direction de la technologie de l'efficacité énergétique
et des énergies de remplacement
Énergie, Mines et Ressources Canada
580, rue Booth
Ottawa (Ontario)
K1A 0E4

ou

Division des services bibliothèque et de documentation
CANMET
Énergie, Mines et Ressources Canada
562, rue Booth
Ottawa (Ontario)
K1A 0G1

NOTE

Le présent rapport est diffusé à titre documentaire uniquement. Il ne traduit pas nécessairement l'opinion du gouvernement du Canada et ne constitue pas une recommendation d'aucun produit commercial ou d'aucune personne. Ni le Canada, ni ses ministres, agents, employés ou manadataires ne donnent de garantie à l'égard du présent rapport et n'assument aucune responsabilité liée au présent rapport.

Ce projet a été financé à une contribution du Bureau de recherche et développement énergétiques d'Énergie, Mines et Ressources Canada.

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1992
N° de catalogue M91-7/203-1992F
ISBN 0-662-97769-6

93-00491/

TABLE DES MATIERES

		Page
I	Introduction	3
	Executive Summary	5
	Première Partie -- Étude bibliographique	7
II	Les PACC à base d'hydrures	9
	2.1 Principes	9
	2.2 Avantages	11
	2.3 Critères de sélection des hydrures	12
	2.4 Applications envisagées	13
III	État actuel de la recherche et du développement	16
	3.1 Situation internationale	16
	3.2 Problèmes et limitations	17
	3.3 Performances actuelles et performances à atteindre	22
IV	Recherche future -- Solutions envisagées	25
	4.1 Revêtements de surface	25
	4.2 Techniques pour améliorer la conductivité thermique	25
	4.3 Techniques pour éviter la pulvérisation	27
	4.4 Modifications de la microstructure des matériaux	28
	4.5 Approche envisagée par McGill	30
	Deuxième Partie -- Conception et réalisation d'un montage experimental pour la caracterisation thermodynamique des réactions métal-hydrogène	32
I	Introduction	33
II	Conception	33
III	Réalisation	34

Troisiéme Partie -- Étude expérimentale 36

I Introduction 37

II Techniques expérimentales 38

1. Préparation des échantillons 38

2. Analyse de la structure 38

3. Analyse de la stabilité thermique 39

4. Comportement avec l'hydrogène 39

5. Composition des échantillons 40

III Résultats expérimentaux 41

1. Structure cristalline 41

2. Structure nanocristalline 43

3. Structure amorphe 46

IV Conclusion 48

Bibliographie 51

I. INTRODUCTION

Parmi les différents procédés énergétiques, les pompes à chaleur chimiques (PACC) basées sur l'utilisation d'une réaction renversable entre un solide et un gaz présentent l'intérêt de combiner en un seul système les fonctions de pompe à chaleur, de production de froid et de stockage de l'énergie. Le caractère fortement endo- ou exo- thermique des réactions impliquées confère à ces systèmes des qualités de densité énergétique et de puissance disponible élevées. Le grand nombre de couples solide-gaz disponibles pour ces procédés permet la diversification des applications sur un large domaine de températures: pour la production de froid, où ces procédés peuvent se substituer aux systèmes aux fréons, jusqu'aux hautes températures (+450°C environ) quand les pompes à chaleur à compresseur ou à absorption liquide ne peuvent plus opérer. Le stockage de l'énergie sous la forme d'un composé chimique stable, permet un déphasage entre l'énergie disponible stockée et l'énergie restituée selon la demande. Enfin, l'absence d'organes mécaniques et le silence associé à leur fonctionnement s'ajoutent aux qualités des ces procédés. Ceci engendre un regain d'intérêt pour les PACC, dans le contexte actuel où la diversité et l'efficacité énergétiques sont favorisées avec un souci pour la protection de l'environnement [1 à 4].

Parmi ces procédés, les PACC basées sur les hydrures présentent un potentiel futur très attrayant comme en témoignent les nombreuses publications et conférences à ce sujet et les efforts de recherche et de développement déployés dans ce domaine par les plus grands pays industrialisés (Japon, Allemagne, USA). Néanmoins peu d'applications ont été développées à un stade ultérieur à celui du prototype ou du projet pilote de démonstration, ceci en

raison des problèmes qui subsistent quant à la mise en oeuvre des réactions solide-gaz, au comportement à long terme des hydrures, et à la compétitivité de ces procédés par rapport aux systèmes existants [2, 5 à 12].

Beaucoup de travaux sont effectués pour résoudre ces problèmes et améliorer les performances des applications envisagées. Ce rapport présente dans une première partie une revue exhaustive de l'état de la recherche et du développement dans ce domaine à partir de la bibliographie et justifie ainsi la voie de recherche choisie par le Département de Physique de l'Université McGill. Celle-ci consiste à modifier la structure des matériaux afin d'améliorer leurs propriétés chimiques et mécaniques. Pour identifier ces nouvelles propriétés un montage expérimental de caractérisation thermodynamique des réactions entre ces matériaux et l'hydrogène a été conçu et réalisé. Il est décrit dans la deuxième partie de ce rapport et les résultats obtenus à l'aide de ce montage sur les nouveaux matériaux formés, de structure amorphe ou nanocristalline font l'objet de la troisième partie.

EXECUTIVE SUMMARY

Among the various energy processes, chemical heat pumps (CHPs) based on the use of a reversible reaction between a solid and a gas offer the advantage of combining the heat-pump, refrigeration and energy-storage functions in a single system. The strongly endo- or exothermic nature of the reactions involved gives these systems high energy-density and available-power characteristics. The large number of solid/gas pairs available for these processes allows for diverse applications over a wide range of temperatures -- from refrigeration, where these processes can replace freon systems, to applications at high temperatures (approx +450 °C) where compressor or liquid-absorption type heat pumps can no longer operate. Storage of energy in the form of a stable chemical compound allows for phase-shifting between storage of available energy and release of that energy on demand. Finally, the lack of mechanical parts and the quietness of operation are further positive features of these processes. These characteristics are leading to renewed interest in CHPs, in the current context favouring energy diversity and efficiency, along with concern for environmental protection.

Among these processes, hydride-based CHPs offer very attractive future potential, as demonstrated by the many publications and lectures on this subject and the research and development efforts in this field by major industrialized countries (Japan, Germany, U.S.A.). The fact remains that few applications have been developed beyond the prototype or pilot project stage, because of the remaining problems with respect to implementation of the solid-to-gas reactions, the long-term behaviour of hydrides and the competitiveness of these processes compared with existing systems.

Considerable work is being done to resolve these problems and improve the performance of the proposed applications. The first part of this report gives an exhaustive review of the state of research and development in this field through the literature and thus justifies the research approach chosen by the McGill University Department of Physics. This approach involves modifying the structure of the materials so as to improve their chemical and mechanical properties. To identify these new properties, an experimental set-up for determining the thermodynamic characteristics of reactions between these materials and hydrogen was designed and used. It is described in the second part of this report. The third part discusses the results obtained, using this set-up, on the new materials formed, which were amorphous or nanocrystalline in structure.

PREMIERE PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Introduction

Cette première partie est consacrée à une étude exhaustive de la bibliographie sur l'état de la recherche et du développement dans le domaine des hydrures destinés aux applications des PACC. Cette étude met en évidence le potentiel attrayant des réactions métal-hydrogène mais soulève aussi les difficultés qui subsistent pour utiliser ces matériaux à l'échelle de prototypes. La voie de recherche choisie par l'Université McGill comme solution à ces problèmes et qui consiste à modifier la structure des matériaux pour former des métaux amorphes ou nanocristallins, est justifiée dans ce contexte.

II. LES PACC À BASE D'HYDRURES:

2.1 Rappel des principes

Les réactions métal-hydrogène pour former des hydrures sont représentées par l'équation stoechiométrique ci-dessous:

$$M + \frac{1}{2}xH_2 \rightleftharpoons MH_x + \Delta H$$

métal gaz hydrure énergie

dont les conditions d'équilibre se trouvent pour la plupart des matériaux étudiés (matériaux cristallins) , représentées par les diagrammes suivants:

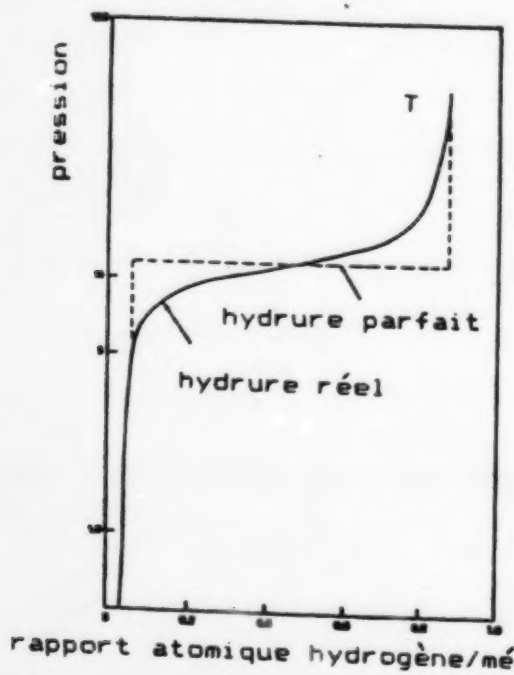


FIGURE 1:
COURBE CARACTERISTIQUE D'UNE REACTION METAL-HYDROGENE

La figure 1 restitue les 3 étapes de la réaction:

A: solubilité de l'hydrogène dans le matériau initial

B: plateau matériau initial - matériau final et

C: solubilité de l'hydrogène dans l'hydrure.

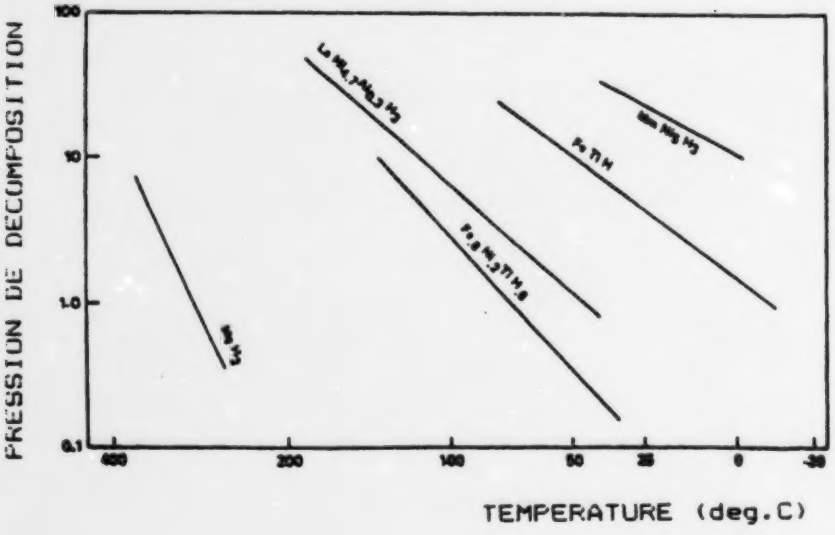


FIGURE 2:

DIAGRAMME DE CLAPEYRON POUR DIFFERENTS HYDRURES

Les domaines monovariants (plateaux) sont représentés par une droite d'équation: Log $P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$ dans le diagramme de Claperyon où P et T sont respectivement la pression et la température et, ΔH et ΔS l'enthalpie et l'entropie de la réaction, R étant la constante des gaz parfaits. La figure 2 représente ces droites pour différents hydrures.

Les PACC à hydrures sont basées sur l'utilisation de deux hydrures ayant des caractéristiques thermodynamiques différentes. Ces deux matériaux sont placés dans deux réacteurs reliés entre eux par une canalisation de gaz permettant le transfert de l'hydrogène d'un réacteur à l'autre. A la même température ces matériaux ont des pressions d'équilibre différentes de telle sorte que lorsque les deux réacteurs sont mis en communication l'hydrogène se déplace du réacteur à plus haute pression vers celui à plus basse pression. Au cours de ces réactions un réacteur consomme de l'énergie (réaction endothermique de désorption) tandis que l'autre en restitue (réaction exothermique d'absorption).

Le principe des PACC hydrure-hydrogène consiste à gérer l'énergie échangée au cours de ces réactions aux niveaux de températures désirés.

2.2 Avantages

Parmi les différents types de PACC solide-gaz, les procédés basés sur l'utilisation de sels tels que dans les PACC $CaCl_2 - CH_3OH$, $CaCl_2 - NH_3$ ... ont connu un essor plus rapide que les systèmes à base d'hydrures en raison de leur facilité de mise en oeuvre et des moindres coûts des réactifs. Les premières applications sont actuellement commercialisées. Néanmoins on peut penser que les hydrures constitueront la prochaine génération des réactifs pour les

PACC en raison des avantages qu'ils présentent [5, 8, 10, 13, 14]:

- les cinétiques des réactions hydrure-hydrogène sont très grandes en raison de la diffusion rapide de l'hydrogène dans le matériau, ce qui confère aux systèmes des puissances très élevées.

- un très grand nombre d'hydrures sont disponibles. Actuellement plusieurs centaines d'hydrures ont été étudiés ce qui fournit un large domaine de températures et de pressions d'opération disponible pour les applications. De plus cette liste s'étend sur une gamme continue car on peut changer les caractéristiques thermodynamiques des réactions entre un matériau et l'hydrogène en modifiant la composition du matériau (formation d'alliages, de composés intermétalliques, substitution partielle d'un élément) ou la structure du matériau (cristalline, amorphe, nanocristalline, ...). L'évolution dynamique des réactions peut aussi être variée par la disposition de revêtements de surface et par les techniques de préparation des matériaux [15]. La diversité de ces matériaux permet aussi une grande flexibilité pour réaliser des PACC à plusieurs étages qui présentent des efficacités plus élevées dans les gammes extrêmes de température (-40°C, +450°C) [11, 16, 17].

2.3 Critères de sélection des hydrures

Selon les applications de PACC pour lesquelles ils sont destinés, les hydrures sont choisis selon les critères suivants [1, 7, 10, 17, 18, 19]:

- caractéristiques thermodynamiques: isothermes de pression-concentration en absorption et en désorption.
- contenu en hydrogène
- cinétiques des réactions dans les domaines appropriés de température et de pression
- stabilité au cyclage
- densité énergétique
- transfert de masse et de chaleur (perméabilité à l'hydrogène et conductivité thermique apparente)
- hystérésis entre les conditions d'absorption et de désorption

La pression de fonctionnement du système doit être prise en compte aussi sachant qu'à des pressions inférieures à 0.1 Bar, le transfert de masse dans le solide s'avère géneralement un mécanisme limitant. D'autre part, les pertes du système pendant le fonctionnement de la PACC sont liées aux changements de température au cours des cycles de telle sorte qu'il est judicieux d'opérer à des pressions relativement faibles (autour de la pression atmosphérique) afin de réduire l'inertie des réacteurs pour optimiser les performances.

2.4 Applications envisagées

L'intérêt des PACC repose sur leurs fonctions et leurs qualités [5, 7]:

- production de froid

- effets pompe à chaleur et thermotransformateur
- stockage de l'énergie sous forme stable et de durée illimitée
- large domaine de températures d'opération
- puissances disponibles élevées

La production de froid sur le domaine -20 à -40° est très intéressante car elle est actuellement difficile à réaliser dans l'industrie avec des efficacités raisonnables.

La gestion des rejets thermiques industriels avec des efficacités supérieures à 1 et jusqu'à 450°C se situe parmi les applications les plus prometteuses car à ce niveau de température les pompes à chaleur conventionnelles ne peuvent plus opérer [20].

Le stockage de l'énergie, par exemple pour le chauffage des automobiles, est une application envisagée par Mercedes-Benz (Allemagne). Il permet un déphasage entre l'énergie disponible et l'énergie à restituer.

Dans l'avenir, les PACC aux hydrures peuvent se substituer aux systèmes aux fréons: elles s'inscrivent dans la génération des nouveaux procédés énergétiques compatibles avec l'environnement. De plus, le silence de ces machines et le peu de maintenance requis en raison de l'absence d'organes mécaniques importants tels qu'un compresseur rendent ces systèmes très attrayants. Les coûts d'opération à long terme se trouvent réduits considérablement.

L'incertitude sur l'avenir des nouveaux fluides réfrigérants en remplacement des CFC et HCFC, soulignée lors du récent Congrès International du froid à Montréal, a montré

la nécessité de développer de nouvelles technologies qui seront progressivement substituées aux pompes à chaleur conventionnelles. Les PACC sont d'excellentes candidates pour cette nouvelle génération de procédés.

III. Etat actuel de la recherche et du développement

3.1 Situation internationale

Le grand nombre de publications parues au cours de ces quinze dernières années dans le domaine des PACC à hydrures prouve l'intérêt manifesté pour ces systèmes et le Japon et l'Allemagne sont incontestablement les chefs de file. Soulignons néanmoins les efforts développés par un grand nombre d'autres pays dans ce domaine (France, Italie, USA, Israel, Pologne, ...).

Au Japon, depuis 1977 de grands projets d'envergure ont été lancés, regroupant des universités et de grandes entreprises dans le cadre notamment du projet "Sunshine" supporté par le MITI (Ministery of International Trade and Industry). Ces projets sont axés principalement sur la gestion des rejets industriels et sur la production de froid et plusieurs prototypes mettant en jeu jusqu'à 100 kg d'hydrures ont été réalisés (Sanyo, Kubota Ltd., Japan Metals and Chemicals) [10, 14, 22].

En Allemagne, certains projets sont très spécifiques comme le stockage de l'énergie produite par les gaz d'échauffement pour le chauffage des automobiles (Mercedes-Benz) ou le stockage d'énergie produite par des capteurs solaires pour la production de froid ou de hautes températures. Les hydrures utilisés dans les prototypes déjà réalisés sont souvent à base de magnésium [23].

3.2 Problèmes et limitations

Problèmes technologiques reliés aux réactions solide-gaz [10, 14]:

- Conception d'échangeurs de chaleur, de réacteurs et de diffuseurs de gaz performants.
- Compatibilité des matériaux utilisés pour les réacteurs avec les réactifs solides et l'hydrogène.

Problèmes inhérents aux hydrures [14]:

Contenus en hydrogène actuellement trop faibles: peu d'effort ont été dévelopés pour obtenir des matériaux qui contiennent plus de 1.2% en masse d'hydrogène. Pour que les applications énergétiques s'avérent compétitives par rapport aux systèmes existants il est nécessaire d'atteindre 1.5% et idéalement 3% [5].

Pulvérisation des matériaux: [7,22]

Au cours des cycles successifs d'absorption et de désorption de l'hydrogène, le matériau évolue en une poudre de plus en plus fine dont la taille des particules peut devenir inférieure au micron. Le rapport surface/volume de ces particules augmente considérablement accentuant la sensibilité du matériau à la contamination. Cette pulvérisation entraine des problèmes de transfert de masse et de chaleur dans le lit réactionnel en raison du confinement de ces particules qui se décollent des parois des réacteurs et réduisent ainsi la perméabilité au gaz et la conductivité thermique efficace du lit réactionnel [24].

Ce phénomène est expliqué par les variations de taille (expansion ou contraction) de la maille des matériaux cristallins généralement employés. Ceci se produit au cours des changements de phase du matériau accompagnant en général l'absorption on la désorption d'une grande capacité d'hydrogène.

Contamination: [22, 25]

Les matériaux sont généralement très facilement contaminables par des gaz tels que O_2, CO, CO_2, H_2O. En leur présence il se forme à la surface du matériau une couche d'oxydes ou d'hydroxydes qui empêche souvent la diffusion de l'hydrogène dans le volume et conduit inexorablement à long terme à l'inhibition totale des réactions.

Hystérésis: [22, 26, 27]

L'hystérésis est définie comme un phénomène reproductible qui se manifeste pour une température et une concentration fixées d'hydrogène, par une différence entre la pression d'absorption et la pression de désorption. Bien que jusqu'à présent ce mécanisme n'ait fait l'objet d'aucune étude approfondie, il semble que l'amplitude de ce mécanisme augmente avec l'ampleur du changement de la taille de la maille cristalline (expansion on contraction selon s'il s'agit d'une absorption ou d'une désorption) accompagnant le changement de phase du matériau.

Notons que lorsque ce mécanisme n'est pas reproductible, ils s'agit alors d'une dégradation des réactions attribuable à plusieurs causes (empoisonnement, décomposition ou changement de structure du matériau).

Activation:

Cette étape préliminaire consiste en une pré-exposition de l'échantillon à l'hydrogène sur une longue période de temps comparée au temps optimum d'absorption d'hydrogène. Cette étape est parfois complétée par des excursions au-dessus de la température ambiante [25, 27].

Elle a pour objectif:

- de vaincre la "passivation" de la surface due à la présence d'oxydes d'hydroxydes.
- de provoquer des failles dans le matériau pour faciliter la pénétration de l'hydrogène dans le volume.
- de relâcher les "contraintes" qui peuvent subsister dans le matériau.

Cette étape est généralement suivie d'une dizaine de cycles de réactions d'absorption et de désorption aucours desquels la cinétique va augmenter et tendre vers une limite, généralement due à une réduction de la taille des particules.

Le protocole d'activation est inhérent à chaque matériau et il peut être plus ou moins complexe à s'avérer efficace.

Ainsi par exemple:

L'activation de $LaNi_5$ est aisée, elle est effectuée à température ambiante par des cycles de changement de pression entre le vide et 20 atmosphères environ. En revanche l'activation

de $FeTi$ s'avère beaucoup plus complexe, le protocole suggéré comprenant des changements de température entre l'ambiance et 400°C et des changements de pression entre le vide et 65 atmosphères [15, 28].

Conductivité thermique: [7, 29, 30]

La conductivité thermique des hydrures étudiés est d'environ 0.5 W/mK. Cette valeur est trop faible pour assurer une température homogène dans le matériau au-delà d'une épaisseur de 3 mm pour les cinétiques qui sont envisagées et conduit à des chutes de puissance et donc des performances des systèmes. Beaucoup de solutions sont étudiées actuellement pour améliorer le transfert thermique dans le matériau. IL faut considérer que cette valeur de 0.5 W/mK doit être augmentée au moins par une facteur 5 à 6 pour conduire à des puissances intéressantes.

Cinétique des réactions:[24, 29 à 32]

La connaissance de la cinétique des réactions utilisées dans ces procédés est indispensable à la gestion, à la conception et au dimensionnement des systèmes puisqu'elle régit leur puissance. Ces réactions sont de nature très complexe, impliquant plusieurs mécanismes dictés par la théorie de la cinétique hétérogène. Les différentes études menées sur les réactions s'accordent pour démonter la difficulté de reproduire les résultats car, si comme en phase homogène les paramétres thermodynamiques de pression, temérature, concentration jouent un rôle direct sur l'évolution des réactions; en milieu hétérogène il faut tenir compte aussi de l'évolution de la morphologie du solide avec le temps et de l'état de surface et des conditions de préparation du matériau.

D'autre part, les résultats des études cinétiques présentent des écarts pouvant varier de 1 à 100. Ces variations sont attribuées à un mauvais contrôle du flux de chaleur ou de masse dans le solide. Elles sont inexorablement liées à la nature fortement endo- ou exo- thermique de ces réactions et à leurs cinétiques rapides qui conférent à ces systèmes les qualités de densité énergétique et de puissance élevées recherchées pour les applications pratiques.

La cinétique des réactions d'absorption de l'hydrogène par un matériau est généralement représentée par la série d'étapes élementaires suivantes:

$\frac{1}{2}H_2$	$\xrightarrow{(1)}$	$\frac{1}{2}H_2$	$\xrightarrow{(2)}$	H	$\xrightarrow{(3)}$	H	$\xrightarrow{(4)}$	$[H]$	$\xrightarrow{(5)}$	$[H]$
gaz	transport vers la surface	surface	"chemisorption" à la surface		migration de surface		chemisorption absorption transition		diffusion dans le volume	volume ("bulk")

Ces réactions sont parfaitement renversables et les réactions de désorption s'effectuent selon les mécanismes inverses. N'importe laquelle de ces étapes peut s'avérer limitante et dans cette représentation on a supposé que le milieu était isotherme; dans la réalité on assiste souvent à des problèmes de transfert de chaleur ce qui induit des gradients de concentration dans le milieu et donc une interprétation encore plus difficile des résultats. L'identification des étapes limitantes pour chacune des réactions est un atout certain puisqu'elle permet souvent d'apporter des modifications au matériau lui-même ou aux réacteurs pour améliorer la cinétique globale de ces procédés.

3.3 Performances actuelles et performances à atteindre

Plusieurs études réalisées sur la compétitivité des PACC à base d'hydrures ont permis de fixer des objectifs pour les performances à atteindre:

Puissance:

Le premier prototype de PACC à base d'hydrures à l'échelle commerciale a été présenté par A. Yanoma [33]. Ses caractéristiques sont les suivantes:

· quantité de réactifs	:	1800 kg
puissance	:	100 W/kg - 10 mn/cycle

Ces performances sont faibles comparées aux systèmes zéolithe/eau par exemple ou aux pompes à absorption liquide. Des puissances de l'ordre de 300 à 500 W/kg de mélange réactif sont obtenues avec des PACC utilisant des sels. Actuellement avec les hydrures , des puissances de 1 kW/kg sont obtenues en désorption. Avec de telles puissances, les PACC utilisées pour la production de froid (réfrigération, congélation, ...) s'avéreraient tout à fait compétitives en poids et en prix par rapport aux systèmes conventionnels [7].

Capacité en hydrogène:

La plupart des matériaux étudiés, les terres-rares notamment, ont des contenus en hydrogène d'environ 1.2% en masse. Comme mentionné auparavant il est nécessaire d'atteindre

des capacités d'environ 3%.

Le développement du FeTi a constitué une première étape dans cette voie. Avec une capacité massique d'absorption d'hydrogène de 2%, ce matériau semble prometteur d'autant plus que son coût est relativement faible. Il est cependant difficile à activer et s'oxyde très facilement.

La découverte des alliages à base de magnésium comme réactifs a permis d'atteindre les objectifs fixés [5, 34, 35, 36]. Malgré sa grande capacité d'absorption le Mg est trop stable pour les applications envisagées; le Mg_2Ni avec une capacité massique de 3.45% présente un potentiel fort intéressant notamment pour la gestion des rejets thermiques industriels, ses caractéristiques thermodynamiques étant les suivantes:

Désorption : 300°C - 20 Bars

Absorption : 60 à 80°C - 2 Bars

Beaucoup de travaux sont en cours actuellement sur des alliages à base de mischmétal (Mm). Ce composé existe à l'état naturel, il est formé de terres-rares, essentiellement du lanthanum (30 %) et du cérium (40 %). Des alliages tels que $MmNi_5$ ont des caractéristiques quasi-identiques à celles du $LaNi_5$ bien connu. Bien que leurs capacités en hydrogène soient assez faibles, ils présentent l'avantage d'être de faible coût et très facilement activables.

Outre ces objectifs à atteindre il est clair que d'autres facteurs tels que la facilité de mise en oeuvre, la stabilité à long terme, la réversibilité des réactions sont à prendre en

considération pour l'utilisation de ces matériaux dans des PACC.

Notons qu'à partir des travaux exposés dans la littératures, deux problèmes majeurs déjà exposés, sont mis en évidence et conduisent actuellement à l'inhibition totale du fonctionnement des prototypes à long terme:

1. L'empoisonnement des hydrures

2. La pulvérisation des hydrures.

Ces deux mécanismes sont probablement les causes essentielles de la limite actuelle de développement de ces systèmes. L' industrie aérospatiale a souligné notamment qu'il est indispensable de résoudre le problème de la pulvérisation avant d'envisager l'utilisation des hydrures dans ce domaine d'applications [37].

IV- Recherche future - Solutions envisagés

Revêtements de surface: Ni, Pd ou Pt

Objectifs:

- améliorer la dissociations de H_2 à la surface du matériau, le revêtement joue alors le rôle de catalyseur
- éviter la formation d'oxydes, le Pd notamment s'oxyde très difficilement
- faciliter le protocole d'activation

Des études effectuées sur des revêtements de Pd ou de Pt sur du Nb et du Ta ont montré l'efficacité du procédé: les cinétiques de réaction sont augmentées à condition que l'épaisseur du revêtement soit suffisamment faible pour ne pas causer de problèmes de diffusion. D'autres travaux portant sur du magnésium recouvert d'une fine couche de Pd ont révélé que les caractéristiques "de surface" du matériau (oxydation et autres empoisonnements, dissociation de l'hydrogène, ...) sont celles du Pd tandis que les caractéristiques "de volume" (capacité d'absorption, diffusivité, ...) sont celle du Mg. Ce dépôt en fine couche est généralement réalisée par la technique de "sputtering" [38 à 40].

4.2 Techniques pour améliorer la conductivité thermique:

Plusieurs solutions ont été étudiées:

- utilisation de liants

- compaction de la poudre
- ballast de Mg ou de Al
- mousse de Al ou de Cu
- suspension de la poudre dans un liquide.

Le tableau ci-dessous fournit des résultats obtenus sur les valeurs de λ_{eff} [7]:

	λ_{eff} (W/mK)
poudre usuelle	0.3 - 1
poudre avec mousse d'aluminium	5.7
P.M.H. compacts	14 - 26.8
(Hydrures Métalliques	4 - 7
Poreux)	17 - 20
	4 - 8

Malgré de nettes améliorations de λ_{eff}, ces méthodes présentent des inconvénients: dans le cas d'addition de liants elles pénalisent géneralement la densité énergétique des systèmes (énergie/masse)) et dans le cas de l'utilisation d'un liquide créent des problèmes de transfert de masse. L'utilisation de mousse d'Al ou de Cu s'avère efficace mais le procédé est actuellement trop onéreux. L'utilisation d'hydrures compactés représente une solution intéressante mais il existe un compromis à trouver pour ne pas affecter le transfert de masse.

4.3 Techniques pour éviter la pulvérisation [22, 40]

- modifications de la composition de l'alliage
- formation de poudre compactée
- formation de films minces
- suspension dans un liquide
- formation de composites avec des produits organiques
- revêtements (Ni, Pd, ...)
- modification de la microstructure

A l'exception de la dernière, aucune de ces solutions ne s'est avérée réellement efficace à long terme.

Notons cependent l'intérêt déjà mentionné de la modification de la composition des alliages et des revêtements pour faciliter le protocole d'activation et parfois améliorer les cinétiques des réactions. D'autre part en modifiant légèrement sa composition on obtient pour l'alliage de nouvelles caractéristiques thermodynamiques [28].

Cette propriété a été largement utilisée, permettant d'augmenter le potentiel des hydrures pour leur applications [29, 15].

Ainsi par exemple: la modification du $FeTi$ en $Fe_{0.8}Ni_{0.2}Ti$ (dans le commerce HY-STOR) a permis [18, 41]:

- de réduire la pression des plateaux d'équilibre

  $FeTi$: 50^{o}C $\longrightarrow$ 12 atm.

  $Fe_{0.8}Ni_{0.2}Ti$: 50°C $\longrightarrow$ 0.3 atm.

- de réduire le phénomène d'hystérésis

- de faciliter le protocole d'activation

Les mêmes propriétés ont été observées sur du $FeTi$ où du Mn a été substitué à une partie de Fe ou de Ti.

Notons que la modification partielle de la composition des matériaux a été utilisée pour réaliser des PACC destinées à des applications différentes, avec le couple $CaNi_5 - LaNi_{5-x}Al_x$ par exemple, en faisant varier la valeur de x [42].

La modification de la microstructure des matériaux s'inscrit dans les développements les plus récents sur les hydrures et malgré le peu de travaux déjà effectués dans ce domaine les résultats semblent encourageants . L'Université McGill a choisi cette voie de recherche pour le développement des hydrures pour les PACC, utilisant son expertise dans ce domaine qui semble très prometteur.

4.4 Modification de la microstructure des matériaux:

Deux des problèmes capitaux (pulvérisation et hystérésis) rencontrés avec les hydrures sont attribués à l'expansion (ou contraction) de la maille cristalline lors de l'absorption (resp.

désorption) d'hydrogène. Des travaux récents ont donc été dirigés sur l'étude et le développement de matériaux amorphes pour s'affranchir du changement de phase cristalline [43, 44, 45].

Plusieurs composés dont la liste est fournie ci-dessous ont déjà été étudiés:

$$Ni - Zr,\ Cu - Ti,\ Cu - Zr,\ PdSi,\ TiNi,\ HfNi\ [46,47,48]$$

L'étude des réactions entre ces composés et l'hydrogène ont montré que:

- le matériau reste amorphe après les cycles d'absorption et de désorption
- jusqu'à présent, à l'exception de $Ti_{1-x}Cu_x$ et $Zr_{1-x}Cu_x$, les métaux amorphes ont des capacités d'absorption inférieures à celles de leur correspondant cristallin (géneralement 1/3 de moins)
- les plateaux des isothermes pression-concentration disparaissent. Leurs caractéristiques thermodynamiques s'apparentent au comportement de type bivariant et par conséquent, le montant d'hydrogène accessible dans la pratique est moindre ($\sim 1/2$).

mais surtout:

- ces métaux sont beaucoup moins friables à long terme.

Très peu de travaux ont été réalisés jusqu'à présent dans ce domaine de telle sorte que beaucoup d'espoirs sont attendus sur le développement de ces matériaux, notamment pour leurs avantages sur le plan de la stabilité chimique et mécanique. Les travaux sont orientés

pour développer des matériaux ayant de plus grandes capacités en hydrogène et, pour les applications énergétiques telles que les PACC, on recherche des matériaux qui requierent une faible variation de pression pour modifier la concentration d'hydrogène $\left(\frac{(\partial P)}{(\partial x)}\right)_T$ minimum).

4.5 Approche envisagée pour McGill

Le Département de Physique de l'Université McGill a acquis une grande expertise dans la préparations et la caractérisation des matériaux amorphes par les techniques de broyage (ball-milling), pulvérisation (sputtering) et trempe rapide (melt-spinning) et ces connaissances sont mises à profit pour ce projet.

L'acquisition par la groupe d'un appareil de "ball-milling" (broyage) permet d'explorer une nouvelles méthode de préparation des matériaux qui permet aussi la réalisation de revêtements de surface de très fine épaisseur selon une protocole facile à mettre en oeuvre et dont les coûts de réalisation sont très faibles. Cette technique a pour atout supplémentaire de pouvoir être utilisée pour le production de matériaux en grandes quantités.

La préparation via cette technique de différentes structures du composé de fer-titane (FeTi) qui présente un intérêt particulier pour les PACC en raison de sa grande capacité en hydrogène [43] et de son faible coût a déjà été étudiée. Les résultats ont montré qu'il est possible d'obtenir un composé amorphe ou nanocristallin selon le temps de broyage et selon l'état des matériaux de départ [49]. Au cours de ce projet on étudiera le comportement avec l'hydrogène de ces composés; en particulier le protocole nécessaire à l'activation, les caractéristiques thermodynamiques et la stabilité à long terme. On étudiera aussi l'influence

d'un revêtement de palladium sur ces propriétés.

Les matériaux nanocristallins présentent pour ce projet un attrait important. Ces matériaux de développement tout à fait récent n'ont jusqu'à présent fait l'objet d'aucune étude de comportement avec l'hydrogène. Leur attrait réside dans leur structure bivalente: 50% de leur volume est occupé par des cristaux dont la taille moyenne est inférieure à 10 nm et 50% et constitué de joints de grains ou d'interfaces cristallines. On s'attend à ce que cette dualité leur confère des propriétés tout à fait intéressants en ce qui concerne la stabilité mécanique et les cinétiques de réaction. La caractérisation des réactions entre ces matériaux et l'hydrogène sera l'objet des premières études expérimentales.

Un montage expérimental pour la caractérisation thermodynamique des réactions entre ces matériaux et l'hydrogène sera spécialement conçu pour cette étude et sera l'objet du prochain rapport sur ce projet.

DEUXIEME PARTIE

CONCEPTION ET REALISATION D'UN MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LA CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS METAL-HYDROGENE.

I. Introduction

Le développement de nouveaux matériaux tels que les métaux amorphes ou nanocristallins, représente une nouvelle alternative pour le développement des PACC, mode de gestion efficace de l'énergie. Dans cette deuxième partie du rapport nous présentons le montage expérimental qui a été conçu et réalisé pour la caractérisation thermodynamique et cinétique des réactions entre ces matériaux et l'hydrogène.

II. Conception

Objectifs: Déterminer les équilibres thermodynamiques et les cinétiques des réactions.

Mesures à effectuer: pression, température et concentration d'hydrogène dans le matériau étudié, temps.

Impératifs: large domaine de température: 20 à 600°C

large domaine de pression: 10^{-6} torr à 65 Bars

étanchéité parfaite, compatibilité des matériaux constituant l'enceinte réactionnelle avec l'hydrogène, pouvoir manipuler le matériau sous atmosphère contrôlée.

Le défi principal que pose la réalisation de ce montage réside dans l'étanchéité du système sur ce domaine de pression d'hydrogène. Bien que dans la pratique on envisage le développement des applications sur le domaine limité de pression 0.1 – 50 Bars parce que les cinétiques des réactions deviennent trop lentes à plus basse pression et parce que l'inertie des réacteurs de-

vient trop importante à plus haute pression; pour les études envisagées, il est indispensable de travailler dans ces plages extrêmes de pression pour l'activation des matériaux et pour éviter leur contamination.

Principe de mesure adopté: titrage volumétrique du gaz.

Ce principe de mesure est mieux adapté qu'une balance pour déterminer la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée en raison de la faible masse de cet élément.

Les expériences seront effectuées sur de faibles quantités de réactif pour s'affranchir des limitations par le transfert de masse ou de chaleur dans la pastille et la nécessité de répéter les mesures d'équilibre pour déterminer les isothermes de pression-concentration, jusqu'à un comportement reproductible, nous conduit à automatiser le système.

III. REALISATION

- La température est contrôlée par un four Lindberg à trois zones.
- La pression absolue est mesurée par un manomètre à capacitance 0-65 Bars.
- L'évolution de la concentration d'hydrogène dans le matériau est calculée à partir de la différence de pression entre le volume de gaz en contact avec l'échantillon (volume parfaitement calibré) et un ballast maintenu à pression constante. Cette mesure est réalisée par une jauge différentielle de pression ($\pm$ 1.6 Bars).
- Le contrôle de la pression d'hydrogène dans l'enceinte réactionnelle est effectué au

moyen de valves pneumatiques commandées par des valves solénoides. L'enceinte est reliée à un réservoir d'hydrogène et à une pompe à diffusion.

- Le système est relié à un micro-ordinateur qui permet le contrôle des valves et l'acquisition de données au centième de seconde.

- Les matériaux étudiés peuvent se présenter sous la forme de poudre, de pastille ou de rubans. Ils sont disposés dans un porte-échantillon muni d'un ballast thermique pour optimiser l'homogénéité de la température au cours des réactions et d'un filtre pour éviter la dispersion de la poudre dans le système. Le porte-échantillon est muni d'une valve manuelle permettant d'isoler l'échantillon lors de son transfert de l'enceinte sous atmosphère inerte au montage expérimental.

- Le montage a été conçu pour travailler sur des quantités de réactifs de 100 à 300 mg environ et tous les composants sont en acier inoxydable. Le schéma du montage est fourni à la page suivante.

TROISIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

I. Introduction

Cette troisième partie du rapport sur l' "Etude des hydrures amorphes en vue de leur utilisation comme réactifs dans les pompes à chaleur chimiques" présente l'étude expérimentale menée sur les réactions entre le Fe-Ti et l'hydrogène.

Le Fe-Ti présente plusieurs avantages: il est disponible à un coût modéré; sous forme cristalline, il a une grande capacité à absorber l'hydrogène (2% en masse) et enfin, son domaine de pression-température des réactions avec l'hydrogène est intéressant pour les applications de PACC. Sous forme cristalline le Fe-Ti est cependant difficile à activer et il s'avère très fragile sur les plans mécanique et chimique (contamination facile, pulvérisation, friabilité, ...). Dans cette étude nous proposons de modifier la structure du Fe-Ti pour remédier à ces problèmes et d'étudier, à l'aide du montage expérimental précédement décrit, les caractéristique thermodynamiques et le comportement des nouveaux matériaux ainsi formés, avec l'hydrogène.

II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Préparation des échantillons

Les différents échantillons de Fe-Ti sont préparés par broyage mécanique des élements purs initialement sous forme de poudre. La granulométric moyenne du Fe (pureté 99.9%) et de 6 à 9μm, celle du Ti (pureté 99.9%) est inférieure à 250 μm. Ces éléments sont mélangés pour donner une composition de 50% à 52% (at .%) en Ti.

Le broyage mécanique est effectué au laboratoire à l'aide d'un appareil vibrant (SPEX 8000) utilisant une enceinte et des billes en carbure de tungstène. Le mélange pulvérulent est introduit dans l'enceinte et scellé sons atmosphère d'argon. Le rapport billes-poudre en poids est de 1:1, 2.5:1 ou 5:1. Le degré de contamination provenant de l'enceinte et des billes a été estimé à environ 1 à 2% pour des échantillons qui ont été broyés de 20 à 30 heures.

2. Analyse de la structure

Au cours du temps l'évolution de la structure du composé de Fe-Ti est caractérisée par diffraction des rayons X ou bien par microscope électronique à transmission.

Les contenus en oxygène et azote sont déterminés par LECO.

3. Analyse de la stabilité thermique

Le domaine de stabilité thermique de la structure de l'échantillon est déterminé par DSC (Differential Scanning Calorimetry). Les résultats obtenus permettent d'identifier la température au delà de laquelle l'échantillon subit un changement de phase.

4. Comportement avec l'hydrogène

L'échantillon est transféré dans le montage de caractérisation thermodynamique et cinétique des réactions métal-hydrogène conçu à cet effet. A l'aide de ce montage il est possible d'effectuer "l'activation" in-situ de l'échantillon et de mesurer ensuite les équilibres avec l'hydrogène en phase gazeuse.

Les mesures d'équilibre sont réalisées par titrage volumétrique de l'hydrogène absorbé ou désorbé par l'échantillon (voir 2e rapport d'étape). le principe des mesures des paramètres de pression et de concentration à l'équilibre, à une température fixée de l'échantillon consiste à imposer des incréments ou décréments de pression. Le système est totalement automatisé. La condition d'équilibre obéit à un double critère de durée minimale de l'expérience (critère de temps) et de taux de variation de la concentration. Selon l'importance accordée à ce dernier critère, les équilibres sont dits être obtenus en régime statique ou quasi-dynamique. Le critère de temps revêt une grande importance lorsque la réaction est le siège d'un mécanisme de nucléation.

5. Composition des échantillons

Le composé équiatomique FeTi qui possède la structure du CsCl est une des phases d'équilibre du système FeTi. Ce composé est connu pour absorber de manière réversible de grandes capacités d'hydrogène.

Le Fe-Ti a un domaine de composition très étroit (de 47.5 à 50.3% en pourcentage atomique de Fe) à le température d'eutexie. Dans le cadre de cette étude des propriétés réactives avec l'hydrogène, les échantillons ont été préparés selon deux compositions chimiques différentes:

- composition équiatomique (50% atomique) voisine de la limite entre les phases FeTi et FeTi + Fe_2Ti dans le diagramme d'équilibre.
- composition riche en titane (48% atomique de Fe et 52% atomique de Ti) voisine de la limite entre les phases de FeTi et de FeTi + Ti(β).

III- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le comportement des réactions du Fe-Ti avec l'hydrogène a été étudié pour les trois structures suivantes:

- cristalline
- amorphe
- nanocristalline

1. Structure cristalline

Le FeTi sous forme cristalline a déjà fait l'objet de nombreux travaux, nous avons toutefois repris ce composé comme point de départ de notre étude et afin de nous assurer de la validité du montage expérimental.

Préparation:

Les échantillons cristallins de FeTi ont été préparés par fusion à l'arc de Fe et de Ti purs sous atmosphère d'argon. L'enceinte réactionnelle a été préalablement purifiée en faisant fondre du titanium pur avant de préparer chaque échantillon.

Les pastilles d'environ 3g ont été retournées plusieurs fois et refondues afin d'assurer leur homogénéité. Elles ont ensuite été écrasées avec une presse hydraulique puis pulvérisées dans le broyeur mécanique pendant trois minutes avec un faible rapport de masse billes -

échantillon (1:1). Le taille des particules de la poudre de Fe-Ti était dans le domaine 100-300 μm.

Activation

La protocole d'activation de cette poudre a été emprunté à la littérature, il consiste en les 5 étapes suivantes:

1. Pompage préliminaire par pompe à diffusion à température ambiante (30 minutes).
2. chauffage à 400°C toujours sous pompe à diffusion.
3. A 400°C introduction d'hydrogène à 10 Bars de pression (30 minutes).
4. Pompage avec la pompe à diffusion puis refroidissement jusqu'à la température ambiante.
5. A température ambiante introduction d'hydrogène à 60 Bars (30 minutes).

Mesures des équilibres

Les mesures d'équilibre sont présentées figure 1 dans le diagramme $(x, Log\ P)_T$, elles ont été réalisées à température ambiante, le critère de temps a été fixé à 5 minutes et le taux de variation de la concentration à 10^{-4} atome d'hydrogène par atome de métal pour obtenir les conditions d'équilibre.

La courbe présentée a été après 7 cycles d'activation car il n'a pas été possible d'avoir un comportement reproductible auparavant. A partir de ces courbes on remarque que:

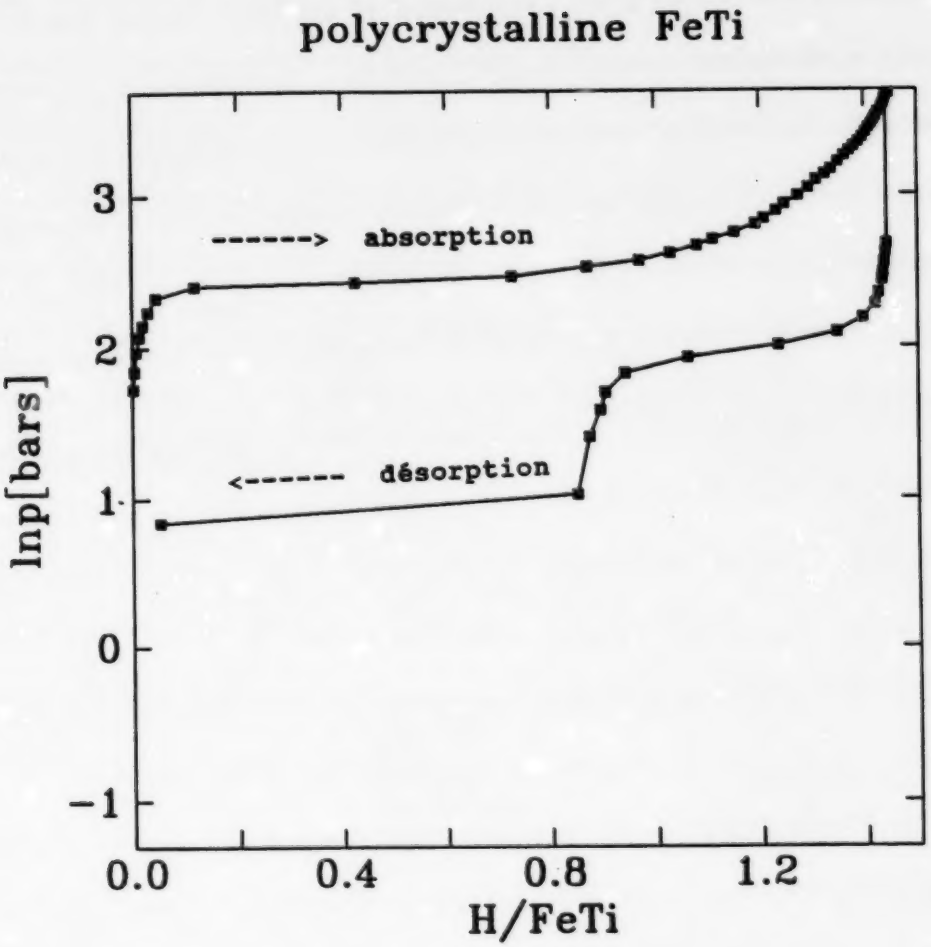


Figure 1: Isotherme de pression-concentration à l'équilibre de la réaction entre le FeTi cristallin et l'hydrogène à température ambiante.

- Ces courbes présentent un plateau très marqué en absorption à 10.5 Bars et deux plateaux en désorption, respectivement à 7 et 3 Bars. Conformément aux résultats présentés dans la littérature, ces plateaux traduisent les changements de phase cristalline $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$. Il est clair que sur nos mesures la transition $\beta \rightarrow \gamma$ en absorption nécessite une augmentation progressive de la pression. Ceci peut être attribué à une cinétique de réaction trop lente par rapport au temps imparti à nos mesures d'équilibre.

- L'hystérésis, définie comme la différence entre la pression d'absorption et celle de désorption, est de 7.5 Bars (10.5 - 3) pour la transition $\alpha \rightarrow \beta$ et on peut l'évaluer à environ Bars 10 pour la transition $\beta \rightarrow \gamma$.

D'autre part, les expériences ont révélé que:

- L'hydrure est très facilement décomposable, aussitôt exposé à l'air il désorbe tout l'hydrogène emmagasiné.

- La matériau s'empoisonne très rapidement et nécessite d'être réactivé pour absorber à nouveau l'hydrogène.

2. Structure nanocristalline

Préparation: Le broyage mécanique de la poudre de Fe-Ti a été poursuivi et des échantillons ont été prélevés périodiquement après quelques heures, pour analyser l'évolution de la structure du matériau en fonction du temps.

Après 21 heures de broyage, l'analyse aux rayons X révèle, comme la montre la figure 2a, la structure nanocristalline de l'échantillon. Celle-ci est caractérisée par des cristaux de dimension inférieure à 8nm et donc par l'importance des interfaces cristallines et des joints de grain en comparaison avec le correspondant cristallin. L'intérêt de ces matériaux réside dans la dualité de leur structure que leurs propriétés mécaniques et thermodynamiques devraient refléter. Ces matériaux étant de développement tout à fait récent, ils n'ont pas été jusqu'à présent l'objet d'études de réactivité avec l'hydrogène et on s'attend à des résultats intéressants pour les applications énergétiques.

Activation: Directement exposé à haute pression d'hydrogène (60 Bars) pendant plusieurs heures, la matériau ne réagit pas. Le protocole d'activation utilisé dans le cas des matériaux cristallins a donc été reproduit dans le cas des matériaux nanocristallins. Ce procédé s'est avéré efficace des le premier cycle, contrairement aux matériaux cristallins. Ceci constitue un premier avantage de ces matériaux, notamment pour les applications pratiques où la réduction du nombre de cycles d'activation permet de réduire les coûts de préparation du matériau, en particulier en matière d'énergie.

Cette proprié peut être attribuée à plusieurs causes:

- taille des particules de la poudre
- joints de grains plus nombreux que dans les matériaux cristallins en raison de la structure nanocristalline, ce qui peut induire une plus grande porosité des grain (plus grande capillarité par exemple).

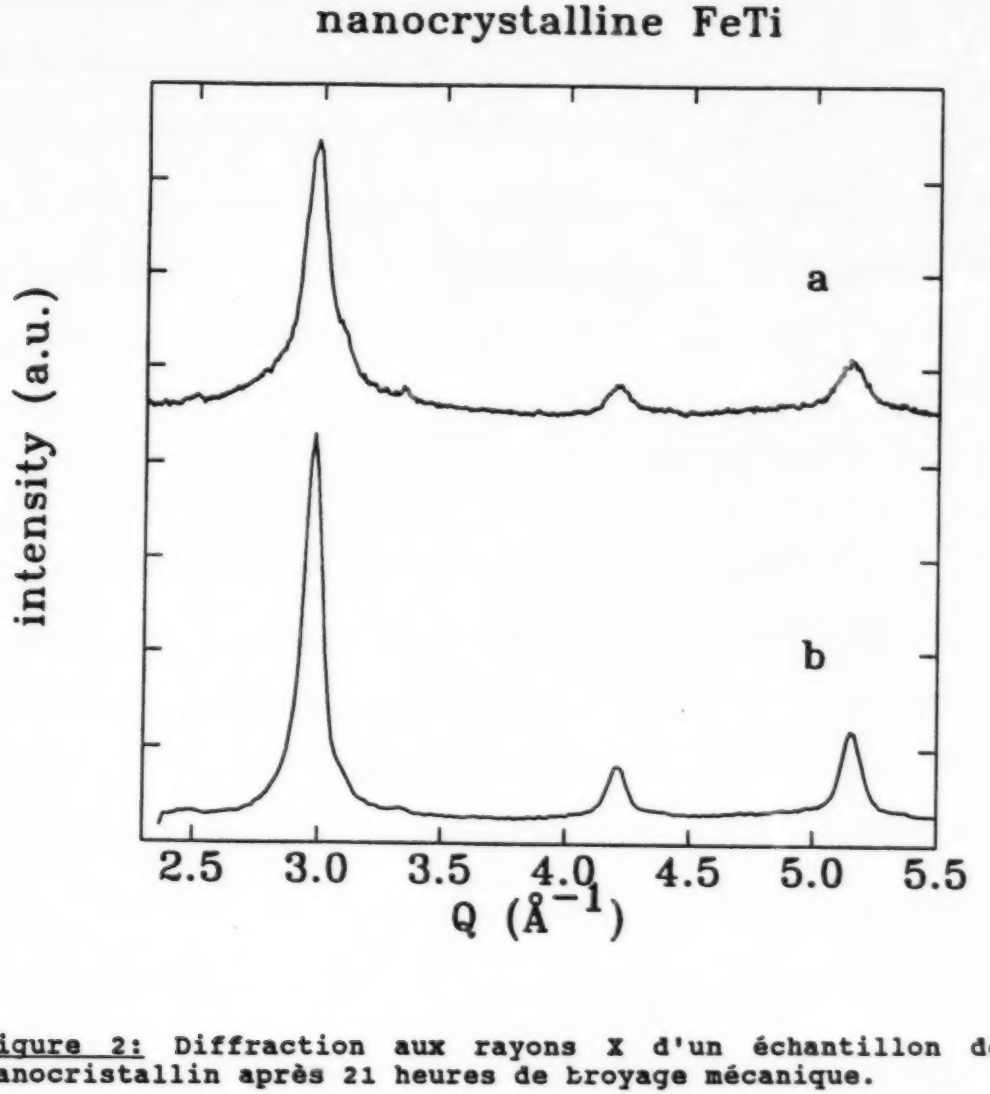


Figure 2: Diffraction aux rayons X d'un échantillon de FeTi nanocristallin après 21 heures de broyage mécanique.

a- avant hydrogénation
b- aprés hydrogénation

Equilibres thermodynamiques

Les résultats obtenus pour différents échantillons sont présentés figure 3 et 4 pour respectivement 21 et 18 heures de broyage. La composition de ces échantillons est voisine de 50-50% en Fe et Ti, à l'exception de l'échantillon qui a subi 21 heures de broyage, ce dernier contient quelques pourcents supplémentaires de Ti.

Ces résultats sont remarquables en ce qu'ils présentent en absorption et en désorption un plateau isobare bien défini. Pour les deux échantillons étudiés, ces plateaux sont à une pression inférieure à celle du correspondant cristallin, indiquant une plus grande stabilité de l'hydrure.

Dans le cas du deuxième échantillon, la capacité en hydrogène du matériau est inférieure à celle du composé cristallin $Fe_{0.5}Ti_{0.5}$ tandis que dans l'échantillon contenant un peu plus de Ti, la capacité est identique. Notons que pour ces deux échantillons il n'a pas été possible d'observer le deuxième plateau permettant d'accèder à une capacité supérieure à 1 H/M. Ce point demeure inexpliqué et nécessite une étude ultérieure.

La plus faible capacité du deuxième échantillon (un peu moins de Ti) peut s'expliquer par un mauvais contrôle de la composition Fe-Ti. La teneur en Fe pourrait être légerement supérieure à ce qui est "toléré" par le diagramme de phase pour la formation de FeTi sous forme α de telle sorte que l'on aurait la formation de Fe_2Ti ou Fe qui n'absorbe par H_2.

L'existence des plateaux pour les matériaux nanocristallins représente un atout majeur pour les PACC, applications envisagées dans cette étude. Ces plateaux permettent en effet

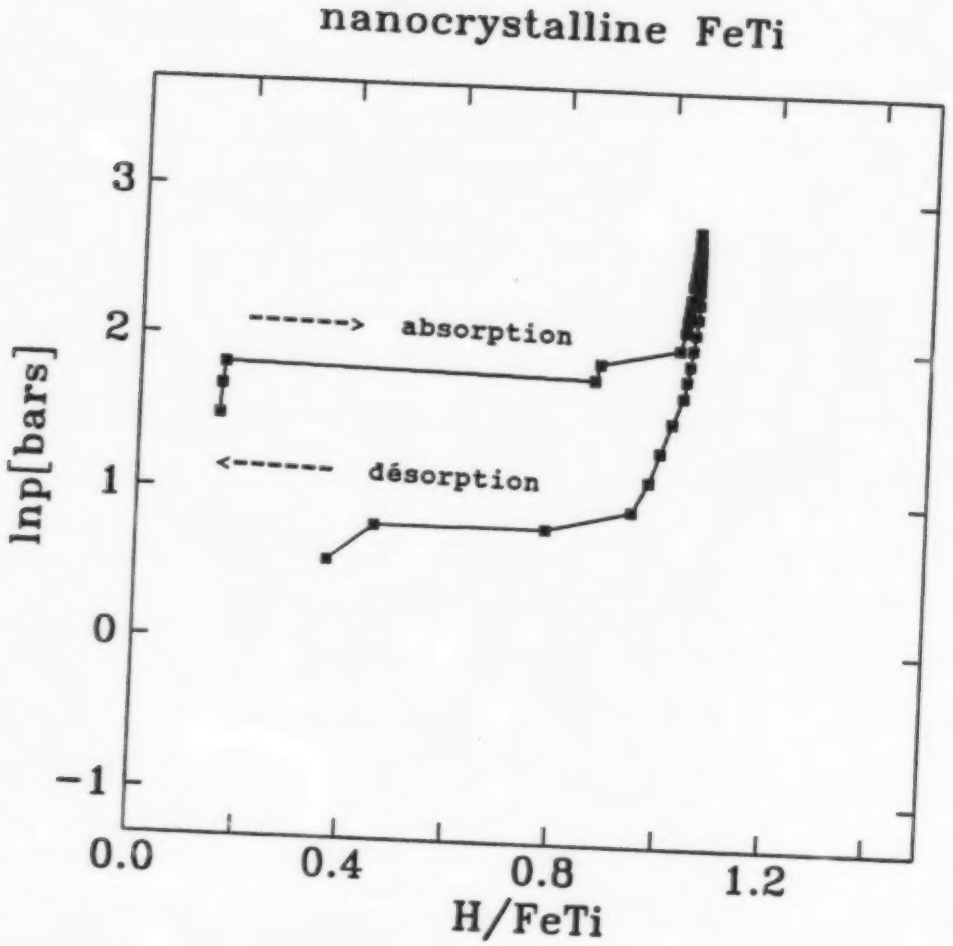


Figure 3: Isotherme de pression-concentration à l'équilibre de la réaction entre le FeTi nanocristallin formé après 21 heures de broyage mécanique et l'hydrogène, à température ambiante.

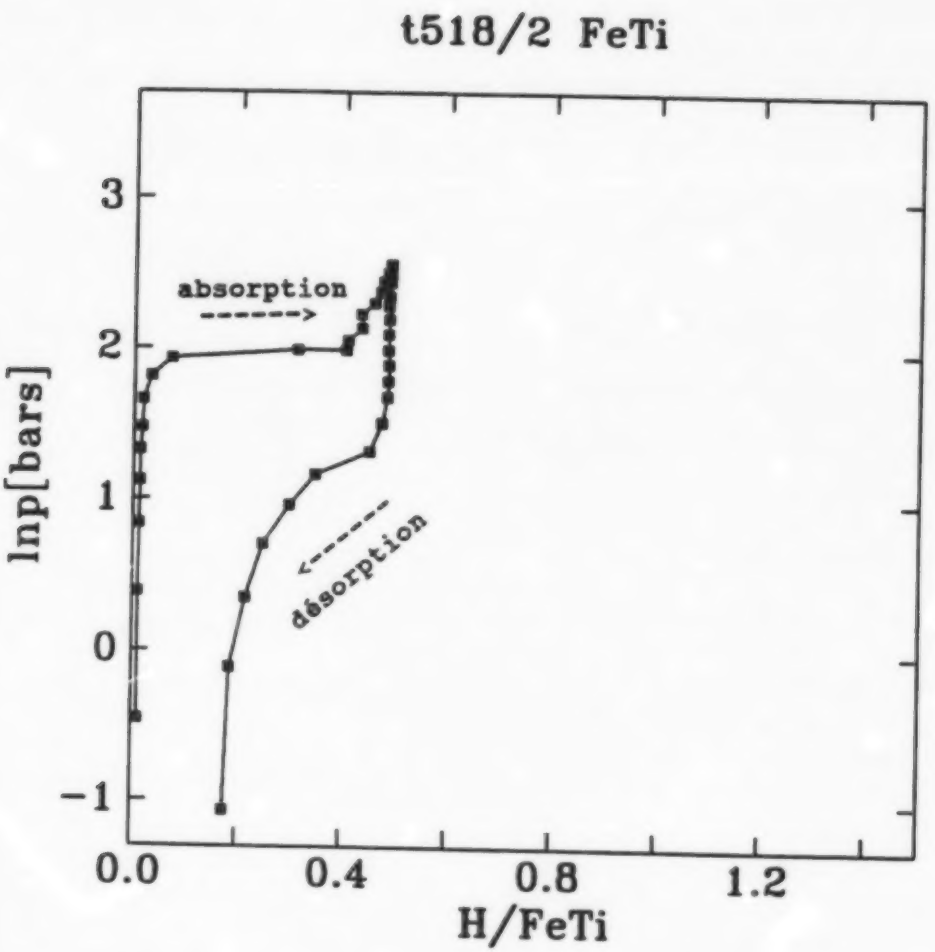


Figure 4: Isotherme de pression-concentration à l'équilibre de la réaction entre le FeTi nanocristallin formé après 18 heures de broyage mécanique et l'hydrogène, à température ambiante.

la réalisation de la réaction à pression quasi-constante et donc une plus grande simplicité de la gestion de ces procédés par rapport aux mécanismes qui s'apparentent aux réactions de type bi-variant, telles que pour les amorphes. Ces matériaux présentent donc un attrait considérable pour les applications.

Analyse du matériau après hydrogénation: Après plusieurs cycles de réaction avec l'hydrogène l'analyse de l'échantillon par microscope électronique à transmission a révélé que la taille moyenne des cristallites n'a pas subi de modifications.

Le patron de diffraction des rayons X par l'échantillon (qui a subi 21 heures de broyages) présente après hydrogènation un pic plus étroit, ceci pourrait être relié à un processus de relaxation des stress dans le milieu qui se serait produit au cours de l'activation.

3. Structure amorphe

Préparation: Les échantillons de structure amorphe ont été obtenus après 22 heures de broyage mécanique avec un rapport billes-échantillon élevé (5:1 en rapport de masse). Cette structure est révélée par diffraction aux rayons X dont les résultats sont présentés figure 5a. Notons que l'amorphisation du matériau est probablement favorisée par la présence d'oxygène dans le composé. Le contenu d'oxygène dans l'échantillon amorphe a été mesuré par LECO et trouvé égal à 1.1 (pourcentage massique) de O_2.

Activation: L'analyse par DSC du matériau amorphe obtenu a montré qu'au-delà de 350°C, le matériau subit des tranformations.

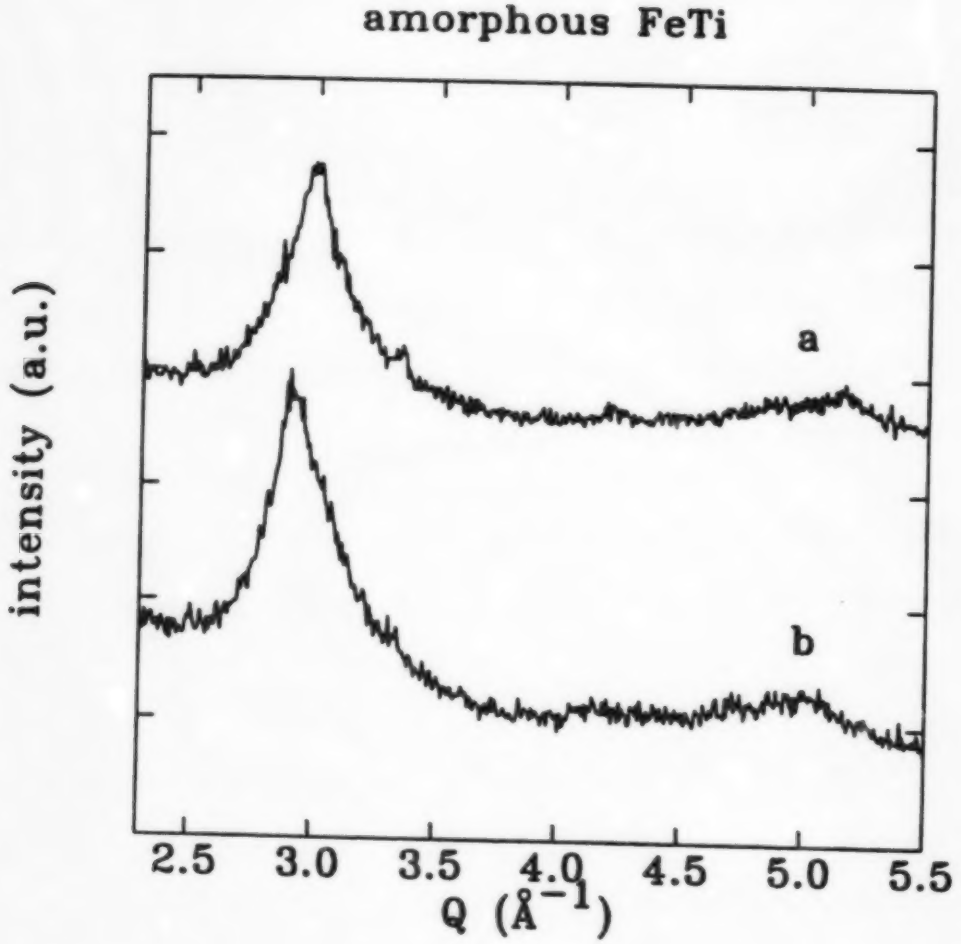


Figure 5: Diffraction aux rayons X d'un échantillon de FeTi amorphe après 22 heures de broyrge mécanique.

a- avant hydrogénation
b- après hydrogénation

Le protocole d'activation de ces matériaux a donc été transformé en une phase de recuit ("annealing") qui dans ce cas, consiste à chauffer l'échantillon à 300°C sous-vide, pendant une heure.

Equilibres: Les mesures d'équilibre sont présentées figure 6. On constate sur cette figure la très grande solubilité de l'hydrogène dans le matériau dés les basses pressions mais on constate surtout l'absence de plateaux. Des mesures réalisées à plus haute température (100°C) n'ont pas révélé non plus l'existence d'un plateau.

La capacité maximale en hydrogène est de 0.7 H/M et il s'est avéré difficile de désorber l'hydrogène contenu. Les réactions de désorption ont été effectuées à 300°C et sous pompe à vide à diffusion.

En raison de l'absence de plateaux et de la difficulté à désorber l'hydrogène emmagasiné, ces matériaux représentent peu d'intérêt pour les PACC mais il peuvent avoir un potentiel pour d'autres applications telles que les "getters" dans les systèmes à vide.

Après plusieurs cycles réactifs avec H_2, la structure du matériau a été analysée par rayons X. Les résultats révèlent que la structure du matériau est demeurée amorphe avec toutefois une expansion de volume (figure 5b).

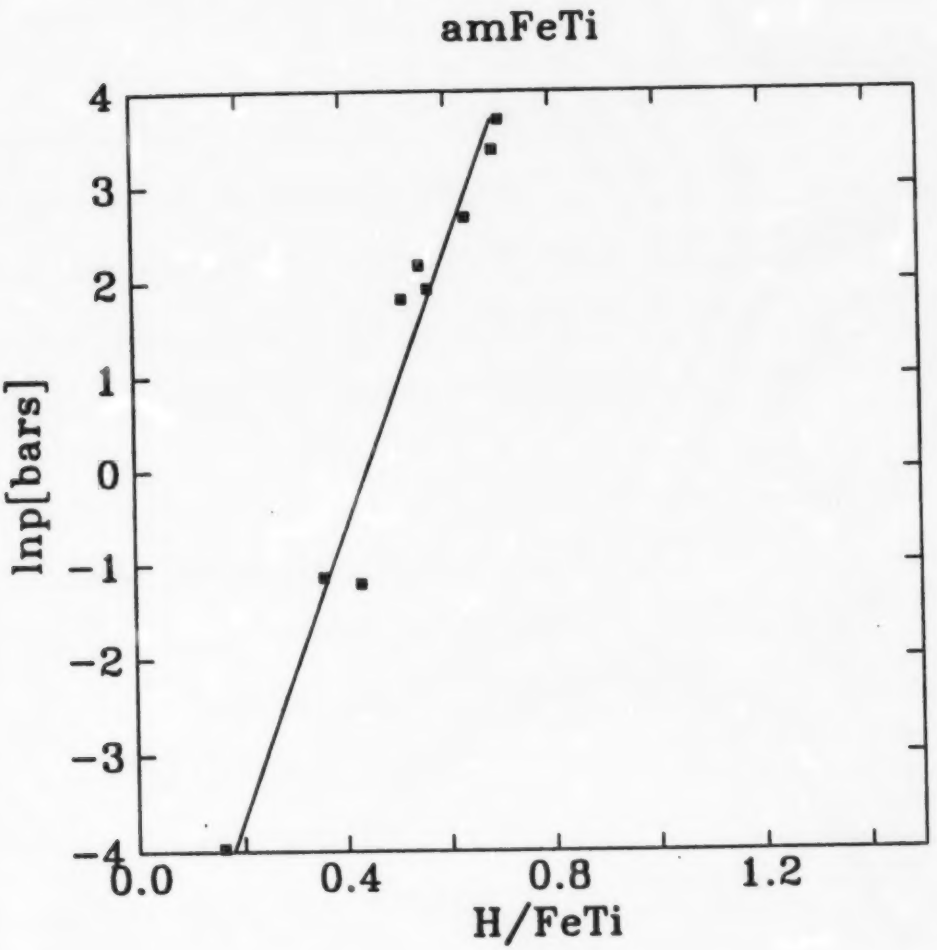


Figure 6: Isotherme de pression-concentration à l'équilibre de la réaction entre le FeTi amorphe formé après 22 heures de broyage mécanique et l'hydrogène, à température ambiante.

IV- Conclusion

Les PACC s'inscrivent dans la nouvelle génération des procédés énergétiques de hautes performances. Combinant les fonctions de pompe à chaleur, de production de froid et de stockage de l'énergie sous forme stable et de durée illimitée, elles offrent une grande diversité d'applications sur un large domaine de température de -40°C à +450°C et elles représentent une alternative intéressante pour le remplacement progressif des systèmes utilisant les chlorofluorocarbones.

L'utilisation des hydrures dans ces procédés offre des avantages additionnels liés aux puissances disponibles très élevées en raison des fortes cinétiques de réaction et surtout liés à la multiplicité des réactifs par l'utilisation d'alliages, de revêtements de surface et par la modifiction de leur structure. Ces matériaux sont caractérisés par des propriétés thermiques, thermodynamiques et cinétiques différentes permettant ainsi une grande flexibilité pour le choix des températures et des pressions d'opération dans les applications. Les études ont révélé que les applications les plus prometteuses pour ces procédés se situent dans les domaines extrêmes de température, pour la production de froid ou la récupération des rejets thermiques industriels à haute température. Les PACC à hydrures sont dans ce cas en compétition avec les technologies conventionnelles tout en offrant des avantages supplémentaires tels que le déphasage dans le temps, grâce à leur fonction de stockage.

La revue bibliographique exposée dans le première partie de ce rapport a montré que le développement de cette technologie est actuellement ralenti par des problèmes liés aux matériaux, à leur mise en oeuvre dans des réacteurs et à la gestion des réactions chimiques:

problèmes de transfert de masse et de chaleur dans un solide notamment. La recherche dans ce domaine nécessite donc l'intervention de trois spécialités: les matériaux, l'énergie et la technologie. Pour résoudre les problèmes de stabilité chimique et mécanique des hydrures à long terme, l'Université McGill a entrepris dans ce projet de mettre à profit son expertise dans la préparation et la caractérisation des métaux amorphes et nanocristallins pour développer des matériaux potentiellement intéressants et destinés à être utilisés dans ces nouveaux procédés énergétiques que sont les PACC.

La caractérisation thermodynamique de ces nouveaux matériaux amorphes ou nanocristallins avec l'hydrogène a necessité la conception et la réalissation d'un montage expérimental qui est décrit dans la deuxième partie de ce rapport. Ce montage, basé sur le titrage volumétrique de l'hydrogène, est totalement automatisé et il est parfaitement opérationnel sur les domaines 20 à 600°C- 10^{-6} Torr à 65 Bars. Les réactions entre les composés du Fe-Ti sous forme amorphe ou nanocristalline et l'hydrogène ont fait l'objet des premières études expérimentales décrites dans la troisième partie de ce rapport. Ces études ont permis d'une part de valider le montage expérimental de caractérisation thermodynamique et cinétique des réactions métal-hydrogène conçu pour ce projet, d'autre part de mettre en évidence les propriétés de "sorption" de l'hydrogène du FeTi selon sa structure.

La technique de broyage mécanique "ball-milling" utilisée pour la préparation des matériaux sous forme pulvérulente s'est avérée très efficace. Cette méthode permet la préparation et l'obtention de matériaux de structure différente: cristalline, nanocristalline ou amorphe. Elle présente l'avantage d'être peu coûteuse et d'être applicable à grande échelle pour la préparation de matériaux en grandes quantités dans le cadre de différentes applications. En-

fin, elle est particulièrement adaptée à la préparation des nanocristallins et à la formation de revêtements de surface de fine épaisseur tandis que les autres méthodes habituellement utilisées (sputtering, déposition sous-vide, ...) sont plus difficiles à mettre en oeuvre et plus onéreuses.

Les résultats de cette étude expérimentale ont révélé l'intérêt des nanocristallins, matériaux récement développés, et leur potentiel pour les procédés énergétiques telles que les PACC: Leur activation est plus facile que celle des matériaux cristallins; leurs propriétés de sorption avec l'hydrogène sont caractérisées par existence du plateau typique des hydrures cristallins; leur capacité en hydrogène est élevée et peut probablement être améliorée. La stabilité chimique et mécanique de ces matériaux n'a pas encore été testée car elle nécessite un cyclage à long terme mais on peut s'attendre à ce qu'elle soit supérieure à celle de leur correspondant cristallin en raison de la petite dimension des cristallites.

Ces travaux constituent une première étape dans le développement de nouvelles techniques de préparation et nouvelles structures des matériaux destinés à être utilisés comme réactifs dans les pompes à chaleur chimiques. L'intérêt révélé par la technique de broyage mécanique et les nanocristallins suscite des études et développements futurs à réaliser, notamment concernant l'approfondissement de l'influence de la taille des cristallites obtenus sur les propriétés de "sorption" de l'hydrogène, sur l'influence des revêtements de surface destinés à faciliter le protocole d'activation et améliorer les cinétiques de réactions et enfin sur la préparation de pastilles en vue de leur utilisation dans les systèmes pratiques.

Bibliographie

1. P. Dantzer, E. Orgaz et A. Guillot. Proc. Symposium Int. Pompes A Chaleur Chimiques de Hautes Performances Perpignan, France - 14-16 Sept. 1988, p. 255.

2. D.M. Gruen and M.H. Mendelsohn, I. Sheft. Solar Energy, Vol. 21, pp. 153-156.

3. B. Spinner. Proc. Symp. Int. Pompes A Chaleur Chimiques de Hautes Performances. Perpignan, France - 14-16 Sept. 1988, p. 222.

4. K. Speidel. Proc. XVIIIth Int. Congress of Refrigeration, Montréal, Canada - Aug. 10-17, 1991.

5. S. Suda. Zeitschrift Phys. Chem., 1989, 164(2), 1463-74.

6. T. Flanagan. Hydrides for energy storage, Editions A.F. Andresen and A.J. Maeland, Pergamon, Oxford, 1978, p. 135.

7. M. Ron and Y. Josephy. Zeitschrift Phys. Chem., 1989, 164(2), 1475-84.

8. J. Swisher and E. Johnson. Journal of the Less Common Metals, 74 (1980), pp. 301-320.

9. P. Dantzer and E. Orgaz. J. Chem. Phys., 85(5), 1 Sept. 1986.

10. P. Dantzer and E. Orgaz. Int. Journal of Hydrogen Energy, Vol. 11, No. 12, pp. 797-806 (1986).

11. P. Dantzer and E. Orgaz. Journal of the Less Common Metals, 131, (1987) pp. 385-398.

12. B. Bogdanovic and B. Spliethoff. Zeitschrift Phys. Chem., (1989) 164(2), 1497-1508.

13. R. Werner and M. Groll. Proc. International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Banff, Alberta, Canada - 2-7 Sept. 1990.

14. S. Suda. Hydrogen Energy Progress V - Vol. 3, 1984, pp. 1201.

15. J.J. Reilly and R.H. Wiswall. Inorganic Chemistry, Vol. 13, NO. 1, 1974.

16. S. Suda, Y. Komazaki, H. Narasaki and M. Uchida. Proc. Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems, Banff, Alberta, Canada, Sept. 2-7, 1990.

17. R. Werner and M. Groll. Proc. Symp. Int. Pompes A Chaleur Chimiques de Hautes Performances, Perpignan, France, 14-16 Sept. 1988, p. 320.

18. E. Huston and G. Sandrock. Journal of the Less Common Metals, 74 (1980), pp. 435-443.

19. P. Dantzer and F. Meunier. Materials Science Forum, Vol. 31, (1988), pp. 1-18. Hydrogen Storage Materials – Ed. R.G. Barnes - Trans Tech Publications.

20. S. Suda. Proc. International Symposium on the Properties and Applications of Metal Hydrides IV, Eilat, Israel, April 9-13, 1984.

21. G. Mouton. Proc. XVIIIth International Congress on Refrigeration, Montréal, Canada - 10-17 Aug. 1991.

22. Uchida and Hiroshisa. Zeitschrift Phys. Chem., 1989, 164(2), 1343-48.

23. M. Wierse, R. Werner and M. Groll. Proc. International Symp. on Metal Hydrogen Systems, Banff, Alberta, Canada, Sept. 2-7, 1990.

24. P. Dantzer and E. Orgaz. Journal of the Less Common Metals, 147 (1989), pp. 27-39.

25. F.D. Manchester and D. Khatamian. Materials Science Forum, Vol. 31, 1988, pp. 261-296. Hydrogen Storage Materials – Ed. R.G. Barnes - Trans Tech Publications.

26. P. Dantzer and E. Orgaz-Zeitschrift. Phys. Chem., Bd. 163, S-141-148 (1989).

27. T.B. Flanagan anad Park, Materials Science Forum, Vol. 31, 1988. Hydrogen Storage Materials – Ed. R.G. Barnes - Trans Tech Publications.

28. H. Nagai, K. Kitagaki and H. Shoji. Journal of the Less Common Metals, 134 (1987), pp. 275-286.

29. P.D. Goodell and G.D. Sandrock. Journal of the Less Common Metals, 73 (1980), pp. 135-142.

30. P.S. Rudman. Journal of the Less Common Metals, 89 (1983) pp. 93-110.

31. B. Delmon – Institut Français du Pétrole - Introduction à la cinétique hétérogène - Technip. - 1969.

32. Mintz and Bloch. Prog. Solid State Chem., 16 (1985), 163.

33. A. Yanoma, M. Yoneta, T. Nitta and K. Okuda. JSME International Journal, Series II, Vol. 31, No. 4, 1988.

34. B. Bodganovic, B. Spliethoff and A. Ritter. Zeitschrift für Phys. Chem. 1989, 164(2), pp. 1259-1260.

35. E. Akiba and Y.Y. Ishido. Zeitschift für Phys. Chem., 1989, 164,pp. 1319.

36. M.H. Mintz, Z. Gavra, G. Kimmel and Z. Hadari. Journal of the Less Common Metals, 74 (1980) pp. 263-270.

37. D. Legzdina, I.M. Robertsson and H.K. Birnbaum. Journal of Materials Research, Vol. 6, No. 6, June 1991, pp. 1230.

38. M.A. Pick, J.W. Davenport and M. Strongin. Journal of the Less Common Metals, 74 (1980), pp. 323.

39. J. Ryden and B. Hjoervarrson. Zeitschrift für Phys. Chem., 1989, 164(2), 1259-60.

40. I.P. Jain, Y.K. Vijay, L.K. Malhotra and K.S. Uppadhyay. Int. Journal of Hydrogen Energy, Vol. 13, No. 1, pp. 15-23, (1988).

41. M. Ron and J. Josephy. Zeitschrift für Phys. Chem., 1989, 164(2), pp. 1343-48.

42. D.M. Gruen, I. Sheft, G. Lamisch and M. Mendelsohn. Argonne Nat. Laboratories, A-N-L, 79-8, April 1979.

43. K. Samwer and W.L. Johnson. Physical Review B, 1983, Vol. 28, p. 2907.

44. R. Griessen. Physical Review B, issue 1983, Vol. 27, No. 12.

45. Robert C. Bowman. Materials Science Forum, Vol. 31, 1988. Hydrogen Storage Materials – Ed. R.G. Barnes - Trans Tech Publications.

46. E. Batalla and J.O. Ström-Olsen. Journal of Materials Research, 1(6), Nov.-Dec. 1986.

47. A.J. Maeland, L.E. Tanner and G.G. Libowitz. Journal of the Less Common Metals, 74, (1980), pp. 279-285.

48. Yi Zhao. "Hydrogen diffusion in amorphous $Ni_{60}Zr_{40}$", Thèse de maîtrise – Département de Physique – Université McGill, Février 1991.

49. M. Trudeau et al. International Congress on Mechanical Alloying – May 1991, Kyoto, Japan.